

⑩特 許 公 報

④公告 昭和45年(1970)6月16日

発明の数 1

(全5頁)

1

④高速度L-グルタミン酸モノソーダ1水塩結晶
の取得方法

①特 願 昭41-20936
②出 願 昭41(1966)4月5日
③発 明 者 立道秀麿
名古屋市港区船見町1の1東亜合
成化学工業株式会社研究所内
同 小松原春雄
同所
同 長尾慶男
同所
同 佐藤幸雄
同所
同 富永幸益
同所
④出 願 人 東亜合成化学工業株式会社
東京都港区西新橋1の14の1
代 表 者 吉成健

図面の簡単な説明

図面は水、DL-グルタミン酸モノソーダ、L-グルタミン酸モノソーダ三成分系の飽和溶解度曲線及び共晶点並びに共晶線を示すものである。
発明の詳細な説明

本発明はDL-グルタミン酸モノソーダを含有するL-グルタミン酸モノソーダ水溶液から可及的多量のL-グルタミン酸モノソーダを高純度の1水塩結晶として分離取得する方法に係り、その特徴とするところは、各成分の濃度が水、DL-グルタミン酸モノソーダ、L-グルタミン酸モノソーダ三成分系の相互溶解度曲線図において結晶線上若しくは共晶線によつて分割される二つの区域のうちL-グルタミン酸モノソーダ濃度がより高い側の区域内にあるDL-グルタミン酸モノソーダ水溶液を、100℃を超えない温度で、かつ共晶線上にある水溶液についてはその飽和液温より高い温度において水溶液が共晶点に至る前まで

2

濃縮することによつてL-グルタミン酸モノソーダ1水塩結晶(以下結晶水を含むものも単に結晶と表現する)を晶析させ、これを分離取得する点にある。

5 合成法によつて製造されるグルタミン酸はラセミ体であり、これから調味料等として賞用されるL-グルタミン酸モノソーダを得るために光学分割が行われるが、その結果得られるL-グルタミン酸モノソーダ中にはDL-グルタミン酸モノソーダが混在する。一方醗酵法又は抽出法によつて製造されるのはL-グルタミン酸のみである筈だが、L-グルタミン酸は加熱され或はアルカリの存在によつてラセミ化するためやはり製品中にはDL-グルタミン酸モノソーダが混在する。

15 良く知られているように、L-グルタミン酸モノソーダとDL-グルタミン酸モノソーダは結晶の形状が異なり、しかもDL-グルタミン酸モノソーダは呈味力が乏しいために、たとえ少量であつてもDL-グルタミン酸モノソーダを含有するL-グルタミン酸モノソーダ結晶は外観が劣り呈味力も弱く、その商品価値は著しく低下する。従つてL-グルタミン酸モノソーダに含有されるDL-グルタミン酸モノソーダの量はできるだけ微量望ましくは零とすることが必要である。

25 少量のDL-グルタミン酸モノソーダを含有するL-グルタミン酸モノソーダの水溶液を濃縮するとはじめはL-グルタミン酸モノソーダを析出するが、更に濃縮を続けるとやがてDL-グルタミン酸モノソーダが析出するに至る。ところがDL-グルタミン酸モノソーダが析出しはじめる時期が明らかでなく予測できないために、高純度のL-グルタミン酸モノソーダを得ようとすればDL-グルタミン酸モノソーダ結晶が混入する危険を避けるべく少量のL-グルタミン酸モノソーダ結晶が析出した段階で即ち分離可能なL-グルタミン酸モノソーダを母液中に残した状態で濃縮を中止して母液をL-グルタミン酸モノソーダ濃度の高い水溶液と合わせて再び濃縮する工程を繰返し、母

3

液中のDL-グルタミン酸モノソーダ濃度が高くなつてL-グルタミン酸モノソーダ結晶のみならずDL-グルタミン酸モノソーダ結晶をも析出しはじめた段階で濃縮を打切るか、或は一工程でできるだけ多量の製品を得ようとすれば製品中に多少のDL-グルタミン酸モノソーダが混入することを無視して濃縮を行い、製品の光学的純度が低下しはじめた段階で濃縮を打切るという手段をとらざるを得ず、いずれにせよ製品中へのDL-グルタミン酸モノソーダ結晶の混入を避けることはできない。しかも濃縮完了後の母液中には相当量のL-グルタミン酸モノソーダが含まれているにもかかわらず、これを回収することは容易でない現状にある。

従つて濃縮工程においてDL-グルタミン酸モノソーダ結晶が析出しはじめる時期を知ること並びに母液からL-グルタミン酸モノソーダを回収できる方法を提供することは工業的に大きな意義がある。

一方日本特許第127173号によれば、水とDL-グルタミン酸モノソーダとL-グルタミン酸モノソーダの共通飽和点即ち共晶点においてはDL-グルタミン酸モノソーダが殆んど全く溶解しないことが明らかにされ、その一例として30℃の平衡溶液中における水100に対するL-グルタミン酸モノソーダの割合は77.15であるのに反してDL-グルタミン酸モノソーダのそれは0.00であることが示され、この現象を利用してDL-グルタミン酸モノソーダを混有するL-グルタミン酸モノソーダの水溶液をL-グルタミン酸モノソーダについて飽和乃至過飽和の状態となし、これを静置することによつて溶存するDL-グルタミン酸モノソーダを固相として結晶析出せしめて濾別し次いで母液を減圧蒸発罐中で濃縮して純度の高いL-グルタミン酸モノソーダ結晶を得る方法が提供されている。

ところがこの方法に基き高純度のL-グルタミン酸モノソーダ結晶を得ることを期待してDL-グルタミン酸モノソーダを含有するL-グルタミン酸モノソーダの水溶液を減圧濃縮し、DL-グルタミン酸モノソーダと少量のL-グルタミン酸モノソーダを共に結晶として分離した後の、L-グルタミン酸モノソーダについて飽和乃至過飽和となつた母液を更に減圧濃縮しても析出する結晶には少量のDL-グルタミン酸モノソーダが混在

4

し高純度のL-グルタミン酸モノソーダ結晶を分離することは不可能である。

本発明者等はこのような日本特許127173号の教えるところに反して結晶中にDL-グルタミン酸モノソーダが混入する原因を知るべく検討したところ、水、DL-グルタミン酸モノソーダ、L-グルタミン酸モノソーダ三成分系の共晶点においては、DL-グルタミン酸モノソーダが殆んど全く存在しないのではなくて、かなりの量のDL-グルタミン酸モノソーダが溶解していることを見出した。

本発明者等が発見したこれらの三成分系における共晶点と共晶線は図面に示す通りであつて、これらが解明されたことに基いて、DL-グルタミン酸モノソーダを含有するL-グルタミン酸モノソーダ水溶液を濃縮する場合にDL-グルタミン酸モノソーダ結晶が析出しはじめる母液の組成が明らかにされ、該水溶液からDL-グルタミン酸モノソーダが混入する恐れなく可及的に多量の高純度のL-グルタミン酸モノソーダを結晶として分離することが可能な方法が提供されるのである。尚、図面においてA、B、C、D、E、Fはそれぞれ30.4、0.5、0.60、7.0、9.0、℃における共晶体である。

更に図面に示すようにこれら三成分系の共晶点におけるDL-グルタミン酸モノソーダ濃度が温度の上昇に伴い著しく増加するという現象を巧みに利用することによつて、濃縮してもDL-グルタミン酸モノソーダ分の多い共晶しか析出しない水溶液即ち共晶組成にある水溶液たとえばDL-グルタミン酸モノソーダを混有するL-グルタミン酸モノソーダの水溶液をL-グルタミン酸モノソーダについて飽和乃至過飽和の状態となし溶存するDL-グルタミン酸モノソーダを固相として結晶析出せしめ濾別した母液、或はDL-グルタミン酸モノソーダを含有するL-グルタミン酸モノソーダ水溶液を濃縮して可及的多量のL-グルタミン酸モノソーダを結晶として分離した後の母液などから、その中に残存するL-グルタミン酸モノソーダを高純度の結晶として分離回収し得る方法が提供される。特にこれらの母液から高純度のL-グルタミン酸モノソーダを結晶として分離する方法は従来全く知られていなかったものであり、本発明の方法はこのような共晶組成にあるDL-グルタミン酸モノソーダを含有するL-グルタミン酸モノソーダ水溶液から高純度のL-グ

ルタミン酸モノソーダ結晶を分離回収する場合に実施して最適である。

尙本発明の方法によつて分離されるL-グルタミン酸モノソーダ結晶は理論的には光学的純度100%の結晶であるが、工業的に行つた場合は、たとえばDL-グルタミン酸モノソーダを含有する母液が分離された結晶に付着する等の理由によつて必ずしも純度100%のものではない。しかしながら結晶は採算を無視して精製を繰返す場合は別に、工業的かつ経済的に分離された結晶としては極めて高い純度を有する実質的に純粋なL-グルタミン酸モノソーダである。

さて本発明の方法を詳細に説明すれば、各成分の濃度が水、DL-グルタミン酸モノソーダ、L-グルタミン酸モノソーダ三成分系の相互溶解度曲線図において共晶線上若しくは共晶線によつて分割される二つの区域のうちL-グルタミン酸モノソーダ濃度がより高い側の区域内にあるDL-グルタミン酸モノソーダを含有するL-グルタミン酸モノソーダ水溶液が濃縮されるのであるが、このような組成でない水溶液はどのような濃縮手段をとつてもDL-グルタミン酸モノソーダ結晶が析出するのを避け得ない。

濃縮はDL-及びL-両グルタミン酸モノソーダからなる共晶が析出する前に中止する。その時期は可及的多量のL-グルタミン酸モノソーダを分離するために共晶の析出直前とすべきであり、それは本発明者等が明らかにした共晶線に基いて、母液中のL-又はDL-各グルタミン酸モノソーダ量或はその両者の量的割合を測定して決定するか、若しくは物質収支に基いて予め計算された分離可能なL-グルタミン酸モノソーダ量又は系外に除去されるべき水分量をもとにして析出結晶量又は水の蒸発量を測定することなどによつて容易に決定できる。水、DL-グルタミン酸モノソーダ、L-グルタミン酸モノソーダ三成分系の共晶線は、これら三成分に食塩、芒硝等の如き無機塩類或は少量の苛性ソーダ、塩酸、硫酸等のアルカリ類や酸類が共存しても変わらないので、これらを含有する水溶液であつても濃縮を打切るべき時期を容易に予測することができる。

共晶線上にある水溶液を濃縮する場合についていえば、その飽和液温と同一又はそれ以下の温度で濃縮しても析出する結晶は共晶であり、高純度のL-グルタミン酸モノソーダ結晶を分離取得す

ることは全く不可能である。それに反して飽和液温より高い温度で濃縮することによつてはじめてL-グルタミン酸モノソーダ結晶のみが析出分離されるのである。又共晶線によつて分割される二つの区域のうちL-グルタミン酸モノソーダ濃度がより高い区域内にある水溶液は、これを濃縮すればL-グルタミン酸モノソーダ結晶が析出する。この濃縮は液温より低い温度でも行うことができるが、析出結晶量が少いので、工業的にはその水溶液についてL-グルタミン酸モノソーダが飽和乃至過飽和となる温度以上の温度で行うことが好ましく、特にその温度より高い温度で濃縮すればより多量のL-グルタミン酸モノソーダ結晶を取得できる。

水溶液の温度と濃縮温度との温度差は、それが大きい程析出するL-グルタミン酸モノソーダ量が増加するので大きくすることが望ましいが、濃縮温度があまりに高いとL-グルタミン酸モノソーダがラセミ化し或は脱水環化する恐れがあるので、これを避けるために100℃以下の温度で濃縮しなければならない。又濃縮温度が低すぎる場合は結晶の成長速度が遅くなるので工業的に適当でなく20℃以上で濃縮することが望ましい。種々の点を勘案して、最も好ましいのは濃縮温度が60～80℃である。

濃縮によつて可及的多量のL-グルタミン酸モノソーダ結晶を析出した母液は、結晶を分離後冷却するにつれてDL-並びにL-両グルタミン酸モノソーダからなる結晶を析出してその冷却温度における共晶点に到達し、共晶組成の水溶液となる。

この母液の冷却によつて析出する結晶中のL-グルタミン酸モノソーダ量をできるだけ少なくすることが工業的に望ましく、そのためには冷却前の母液に適当量の水を添加すると効果的である。添加する水の量が多い程結晶中のL-グルタミン酸モノソーダ量は減少するが析出する結晶の量も又減少するというように、水の添加量と析出結晶量及び結晶中のL-グルタミン酸モノソーダ量との間には相関関係があり、添加すべき水の量は目的に応じて適宜決定すれば良い。かくしてDL-並びにL-両グルタミン酸モノソーダの混合した結晶を析出した母液は、結晶を分離後その液温より高い温度で単に濃縮すれば再びL-グルタミン酸モノソーダ結晶のみを析出する。

析出した結晶の分離は、固液分離のために採用されているいずれかの方法によれば良い。

このように本発明は、水、DL-グルタミン酸モノソーダ、L-グルタミン酸モノソーダ三成分系における共晶点並びに共晶線を解明することによつて、DL-グルタミン酸モノソーダを含有するL-グルタミン酸モノソーダ水溶液からL-グルタミン酸モノソーダ結晶を分離することを目的として濃縮する場合にDL-グルタミン酸モノソーダ結晶が析出しはじめる時期を容易かつ正確に予測できるようにしたもので、これに基づいてDL-グルタミン酸モノソーダ結晶の析出を恐れることなく濃縮を行つて多量のL-グルタミン酸モノソーダ結晶のみを析出させることを可能となし、更に共晶組成にある水溶液即ち濃縮によつて共晶を析出するような水溶液からも単なる濃縮によつてL-グルタミン酸モノソーダを高純度の結晶として析出させ得る方法を提供するものである。

特に共晶組成にある水溶液たとえば従来はもはやそれ以上L-グルタミン酸モノソーダを回収できないとされていた濃縮母液についても、濃縮—L-グルタミン酸モノソーダ結晶の分離—母液の冷却—DL-並びにL-両グルタミン酸モノソーダ結晶の分離の単純な工程を一回或は二回以上繰返すことによつて高純度のL-グルタミン酸モノソーダ結晶が分離されるので、DL-DL-グルタミン酸モノソーダを含有するL-グルタミン酸モノソーダ水溶液から、従来法とは比較できない程多量のL-グルタミン酸モノソーダを取得することができる。

実施例 1

DL-グルタミン酸モノソーダを10重量%、L-グルタミン酸モノソーダ44.5重量%を含む60%の水溶液992.0grを70℃で8時間濃縮し析出結晶を分離した結果、純度99.8%のL-グルタミン酸モノソーダ1水塩結晶195.8grと、DL-グルタミン酸モノソーダを1.5重量%とL

-グルタミン酸モノソーダ48.0重量%を含む母液552.0grを得た。

母液を40℃まで冷却して5時間攪拌した後析出した結晶を分離して、DL-グルタミン酸モノソーダを0.3重量%、L-グルタミン酸モノソーダを39.8重量%含む母液352.0grを得、この母液を再び70℃で8時間濃縮することによつて純度99.9%のL-グルタミン酸モノソーダ1水塩結晶77.5grを分離した。

実施例 2

DL-グルタミン酸モノソーダを0.1重量%とL-グルタミン酸モノソーダを39.5重量%を含む30℃の水溶液720grを70℃で8時間加熱濃縮した結果、純度99.95%のL-グルタミン酸モノソーダ1水塩結晶157.4grを得た。

比較例

実施例2と同じDL-グルタミン酸モノソーダを0.1重量%とL-グルタミン酸モノソーダを39.5重量%含む30℃の水溶液720grを30℃で8時間濃縮した結果、析出分離したL-グルタミン酸モノソーダ1水塩結晶量は63.3grに過ぎず、その純度は99.46%と低かつた。

特許請求の範囲

1 各成分の濃度が水、DL-グルタミン酸モノソーダ、L-グルタミン酸モノソーダ三成分系の相互溶解度曲線図において共晶線上若しくは共晶線によつて分割される二つの区域のうちL-グルタミン酸モノソーダ濃度がより高い側の区域内にあるDL-グルタミン酸モノソーダを含有するL-グルタミン酸モノソーダ水溶液を、100℃を超えない温度でかつ共晶線上にある水溶液についてはその飽和液温より高い温度において水溶液が共晶点に至る前まで濃縮することによつてL-グルタミン酸モノソーダ1水塩結晶を晶析させ、これを分離することを特徴とする高純度L-グルタミン酸モノソーダ1水塩結晶の取得方法。

